

Министерство образования и науки РФ

ФГАОУ ВПО «Уральский федеральный университет
имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»

УДК 622.234.42

УТВЕРЖДАЮ

Проректор по науке

_____ Кружаев В.В.

«___» _____ 2013

ОТЧЕТ

О НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКОЙ РАБОТЕ

В рамках выполнения п.2.1.1.1 Плана реализации мероприятий Программы развития
УрФУ на 2013 год

ПО ТЕМЕ:

**Применение искусственных окислителей для интенсификации процесса подземного
выщелачивания урана**
(Заключительный)

Зав.кафедрой

(подпись, дата)

В.Н. Рычков

Научный руководитель

(подпись, дата)

В.Н. Рычков

Исполнитель

(подпись, дата)

А.М. Пастухов

Екатеринбург 2013

Реферат

1. Пастухов Антон Михайлович / Anton M. Pastukhov
2. Эта работа посвящена изучению процесса скважинного подземного выщелачивания (СПВ) урана и применению искусственных окислителей для его интенсификации. В ходе выполнения работы была создана термодинамическая модель процесса СПВ. Показано, что двухвалентное железо может являться восстановителем для ионов шестивалентного урана на стадии закисления новых технологических блоков. Проведены лабораторные испытания применения нитрита натрия и бихромата натрия для интенсификации выщелачивания урана из руды. Установлено, что применение этих окислителей позволяет повысить концентрацию урана в продуктивных растворах на 20-30%.

This study investigated the process of in situ leaching (ISL) method of uranium mining, and the application of synthetic oxidants for intensification of uranium in-situ leaching process. Thermodynamic model of the ISL was created. It was shown that iron (II) may be a reducing agent for hexavalent uranium ion at the stage of acidification of new technological cells. Sodium nitrite and potassium dichromate were used in experiments carried out in laboratory. It was established that application of these oxidizing agents enables to increase the concentration of uranium in productive solutions on 20-30%.

3. Уран, подземное выщелачивание, окислительно-восстановительный потенциал, нитрит натрия, бихромат калия / Uranium, in situ leaching, redox potential, sodium nitrite, potassium dichromate
4. Применение искусственных окислителей для интенсификации процесса подземного выщелачивания урана. / Application of synthetic oxidants for intensification of uranium in-situ leaching process

Содержание

ВВЕДЕНИЕ.....	5
<i>1.1 Термодинамическое моделирование процессов СПВ урана.....</i>	<i>6</i>
1.2.1 Расчёт изменения свободной энергии всех возможных реакций в системе U – Fe – вода.	10
1.2.2 Расчёт изменения свободной энергии всех возможных реакций в системе U – FeS ₂ – H ₂ S – вода.	14
<i>1.3 Лабораторные эксперименты по определению возможности восстановления соединений шестивалентного урана ионами двухвалентного железа.....</i>	<i>19</i>
<i>1.5 Обоснование выбора окислителей.....</i>	<i>21</i>
<i>1.6 Лабораторные испытания выщелачивания урана из образцов руды Далматовского месторождения урана</i>	<i>22</i>
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	31
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	33

ПЕРЕЧЕНЬ СОКРАЩЕНИЙ

ОВП	Окислительно-восстановительный потенциал
ПР	Продуктивный раствор
ВР	Выщелачивающий раствор
СПВ	Скважинное подземное выщелачивание
ГМЗ	Гидрометаллургический завод
ЦПП	Центральная производственная площадка
ЗАО	Закрытое акционерное общество
ЛСУ	Локальная сорбционная установка

ВВЕДЕНИЕ

Современная цивилизация немыслима без электрической энергии. Выработка и использование электричества увеличивается с каждым годом, но, не смотря на это, перед человечеством уже маячит призрак грядущего энергетического голода из-за истощения месторождений горючих ископаемых и все больших экологических потерь при получении электроэнергии.

Энергия, выделяющаяся в ядерных реакциях, в миллионы раз выше, чем та, которую дают обычные химические реакции (например, реакция горения), так что теплотворная способность ядерного топлива оказывается неизмеримо большей, чем обычного топлива. Поэтому использование ядерного топлива для выработки электроэнергии - чрезвычайно заманчивая идея.

Преимущества атомных электростанций (АЭС) перед тепловыми (ТЭЦ) и гидроэлектростанциями (ГЭС) очевидны: нет отходов, газовых выбросов, нет необходимости вести огромные объемы строительства, возводить плотины и хоронить плодородные земли на дне водохранилищ. Пожалуй, более экологичны, чем АЭС, только электростанции, использующие энергию солнечного излучения или ветра. Но и ветряки, и гелиостанции пока маломощны и не могут обеспечить потребности людей в дешевой электроэнергии - а эта потребность все быстрее растет.

После распада Советского Союза более 80% запасов урана – основного ядерного топлива, в том числе сосредоточенные в крупнейших месторождениях, оказались за пределами России. В то же время Россия сохранила более 60% мощностей действующих АЭС и продолжает вводить в строй новые блоки атомных станций. Доля АЭС в производстве электроэнергии составляет 16%.

Согласно стратегии развития энергетики России, утвержденной Правительством в 2003 г., мощности атомного энергетического комплекса должны увеличиться к 2020 г. почти вдвое. Однако даже современное производство уранового сырья обеспечивает лишь около 20% внутренних и экспортных потребностей. Остальная их часть покрывается за счет складских запасов урана, которые будут исчерпаны за 10-15 лет. При этом имеющаяся минерально-сырьевая база урана не может обеспечить его производство на необходимом уровне - около 20 тыс. тонн в год к 2020 г.

Увеличение добычи урана на действующих предприятиях (ЗАО «Далур», ОАО «Хиагда», ОАО «ППГХО») сдерживается высокой степенью восстановленности урана в рудах. Это способствует снижению степени извлечения урана из руд, повышению капитальных и эксплуатационных затрат на единицу выпущенной продукции. Многие известные на данный момент месторождения урана в России по этой же причине нерентабельны при их вскрытии традиционными способами, не смотря на значительные запасы урана. Поэтому в настоящее время остро стоит вопрос о разработке новых гидрометаллургических подходов для интенсификации процесса выщелачивания урана при переработке трудновскрываемого сырья.

Цель работы.

Целью данной работы являлась разработка комплексной технологии повышения эффективности работы добывающих комплексов подземного выщелачивания урана за счет совершенствования реагентной схемы подготовки выщелачивающих растворов и их тонкой очистки от взвешенных частиц.

1.1 Термодинамическое моделирование процессов СПВ урана.

Любые неравновесные состояния с помощью различных физико-химических процессов стремятся самопроизвольно перейти в равновесное состояние. Эти процессы имеют термодинамические и кинетические параметры. Термодинамические параметры позволяют решать вопросы о вероятности протекания реакции в данных конкретных условиях и о вероятном направлении её самопроизвольного протекания. Они являются функцией только исходных и конечных продуктов реакционной системы и не зависят от механизма данных процессов.

Термодинамическим критерием самопроизвольного протекания реакции является отрицательное значение изменения её свободной энергии (ΔG_p) - $\Delta G_p < 0$. Для реальных условий изменение свободной энергии процесса определяется следующим выражением:

$$\Delta G_p = \sum \Delta G^0 + RT \ln a_c \cdot a_d / a_a \cdot a_b, \quad (1.1)$$

где ΔG^0 – изменение стандартной энергии реакции – $(\sum \Delta G^0_{\text{продукты р-ции}} - \sum \Delta G^0_{\text{исходные в-ва}})$; a_a, a_b, a_c, a_d – активности компонентов реакции, равные произведению концентрации компонентов (C) на коэффициент активности (f).

Исходя из этого выражения и критерия самопроизвольного протекания реакции, можно заключить, что процесс в зависимости от реального исходного состояния можно направить в любую сторону.

Реальные процессы СПВ в термодинамическом отношении являются открытыми, в них широко распространены неравновесные и необратимые реакции, которые только в большей или меньшей степени могут приближаться к равновесным.

Переходя от этих общих положений к конкретному термодинамическому моделированию процесса СПВ, следует отметить следующие важные методологические положения.

1. Основой применения физико-химического моделирования для рассмотрения процессов, протекающих при СПВ, является положение о существовании в таких системах частичных или локальных равновесий. Принцип локальных равновесий известен давно[1] и широко применяется в настоящее время в геохимических исследованиях [2÷6]. По отношению к рассматриваемой системе понятие частичного равновесия означает, что в неравновесной в целом системе, характеризующейся множеством химических реакций, может выполняться условия для отдельных реакций, т.е. данные реакции релаксируются к химическому равновесному состоянию быстрее изменения внешних переменных параметров или других реакций.

2. Процессы СПВ при его моделировании могут соответствовать только многокомпонентным гетерогенным системам, включающим большое число фаз переменного состава. Поэтому в настоящее время трудно построить модель полностью адекватную всей совокупности гидрогеохимических процессов, протекающих при СПВ.

3. Состояние системы определяет совокупность свойств. Знание состояния системы предполагает знание её свойств. Однако для однозначной характеристики состояния системы нет необходимости указывать все её свойства, т.к. свойства системы зависимы, между ними существуют определённые функциональные связи. Поэтому в большинстве случаев достаточно указать определённое число таких свойств, а остальные окажутся строго определёнными. Уравнение, связывающее эти основные свойства, являются уравнением состояния и для случая СПВ его можно записать, как $f(\Delta G_p, \Delta G^0, a_i)=0$, где

ΔG_p является величиной, которая зависима и определяется интенсивными свойствами ΔG^0 и a_i , для которых выполняется свойство аддитивности [7].

4. При рассмотрении окислительно-восстановительных процессов при СПВ дополнительно к критерию самопроизвольного протекания реакции в рассматриваемой системе её состояние можно определять следующим выражением $Eh = f(pH, a_i)$, где величина Eh выступает как зависимая переменная величина, которая определяется несколькими переменными (pH, a_i).

5. Результаты термодинамического моделирования необходимо сопоставлять с данными, полученными при исследовании реальной системы (как при лабораторных, так и при полевых работах). Этот комплексный метод позволит избежать ошибок, которые могут иметь место при раздельном рассмотрении термодинамических и реальных факторов.

6. Систему процесса СПВ необходимо рассматривать как непрерывную систему, т.к. основные свойства, определяющие состояние данной системы, изменяются непрерывно в этой системе от точки к точке.

Значительная часть химических элементов в земной коре встречаются в состоянии нескольких валентностей. Изменение валентности элементов (U, Fe, Re, Cr, S и др.) при смене геохимических условий в продуктивном горизонте при СПВ сопровождается изменением химических свойств этих элементов и их соединений. Последнее определяет поведение элемента, его способность мигрировать, переходить из минеральной твердой фазы в раствор или наоборот, концентрироваться, переходя, в твердую фазу при определённых условиях СПВ. В виду того, что реакции между соединениями элементов с переменной валентностью (окислительно-восстановительные реакции) составляют основу протекающих процессов при СПВ, особенно, на стадии закисления продуктивного пласта, в ходе которого происходит изменение значения pH жидкой фазы с 8 до 1, то основной упор при термодинамическом анализе будет сделан на рассмотрение этих процессов. В этой области элементы (U, Fe, Re, Cr, и др.) с переменной валентностью претерпевают фазовые изменения, при определённых значениях pH растворимые соединения этих элементов подвергаются гидролизу и переходят в твёрдую фазу в виде гидроокисей.

По данным [8] значения pH полного осаждения гидроокисей металлов (остаточная концентрация металла в растворе меньше 10^{-5} моль/л) следующие: Fe(III) – 4.1, Fe(II) – 9.7, Cr(III) – 6.8, U(IV) – 4.0. Зависимость концентрации шестивалентного урана в растворе от pH среды при осаждении полиуранатов представлена в таблице 1.1 [9].

Таблица 1.1. – Зависимость pH среды при осаждении полиуранатов от концентрации урана в растворе

Концентрация U^{6+} , г/л	pH	Концентрация U^{6+} , г/л	pH
285,0	2,9	24	4,5
200,0	3,0	2,4	5,3
100,0	3,4	0,24	5,9
57,0	3,8	0,024	6,6
28,5	4,2	0,0024	7,2

Если элемент с переменной валентностью находится в растворе в обычной солевой форме ОВ-потенциал реакции $Me(a+n) \rightarrow Me(a) + ne^-$ определяется уравнением:

$$E = E^0 + 0.059/ne^- * \lg([Me(ox)]/[Me(red)]) \quad (1.2).$$

При достижении pH осаждения гидроокиси элемента в окисленной или восстановленной формах ОВ-реакции будут выражены как :

$Me(a+n)(OH)_{a+n} + (a+n)H^+ \rightarrow Me(a) - ne^- + (a+n)H_2O$ (1.3) для осаждения гидроокиси элемента в окисленной форме;

$Me(a+n) + (a+n) H_2 O \rightarrow Me(a)(OH)_a - ne^- + (a+n)H^+$ (1.4) для осаждения гидроокиси элемента в восстановленной форме.

Потенциал ОВ-реакции реакции (1.3) будет определяться по уравнению:

$E = E^0 + 0.059/ne^- * \lg (PP * [H^+]^{a+n} / [Me(red)] * [OH^-]^n)$ (1.5), где PP – произведение растворимости гидроокиси элемента в окисленной форме.

Это уравнение можно преобразовать учитывая, что $[H^+]^{-7} * [OH^-]^{-7} = 10^{-14}$, в виде

$$E = E^0 + 0.059/ne^- * (\lg PP + 2\{n+a\}\lg[H^+] - \lg[Me(red)] - 14)$$
 (1.6)

Потенциал ОВ-реакции реакции (6) будет определяться по уравнению:

$E = E^0 + 0.059/ne^- * \lg Me([ox]) * [OH^-]^n / [PP * [H^+]^{a+n}]$ (1.7), где PP – произведение растворимости гидроокиси элемента в восстановленной форме.

Это уравнение можно преобразовать учитывая, что $[H^+]^{-7} * [OH^-]^{-7} = 10^{-14}$, в виде

$$E = E^0 + 0.059/ne^- * (\lg [Me(ox)] + 14 - \lg PP - 2\{n+a\}\lg[H^+]) \quad (1.8)$$

Сравнивая уравнения (1.2) с (1.7) и (1.8) видно, что при изменении фазового состояния окисленной или восстановленной форм элемента приводит к резкому изменению потенциала ОВ-реакции и при этом возможно изменение направления количественного осуществления реакции.

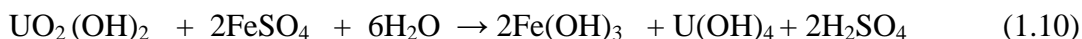
Поэтому рассмотрим систему U – Fe –S – возможные соединения в качестве окислителя (Cr и др) – вода на различных стадиях проведения ПВ: стадии закисления продуктивного пласта и стадии непосредственного выщелачивания урана. Исходя из выше представленных положений, будем рассматривать критерий самопроизвольности протекания каждой реакции отдельно путём определения изменения свободной энергии каждой возможной ОВ-реакции, считая, что в целом вся система будет не равновесна.

Расчёт изменения свободной энергии реакции рассчитывался по формуле (1.1). Необходимые для расчётов стандартные значения энергии исходных веществ и продуктов реакции брались из соответствующих справочников [10-16].

1.2.1 Расчёт изменения свободной энергии всех возможных реакций в системе U – Fe – вода.

В работе [17] рассмотрена принципиальная возможность с точки зрения термодинамики при $pH < 3$ окисления U(IV) ионами трехвалентного железа до шестивалентного урана с переводом его в раствор. На практике это возможность подтверждается и используется на практике при кислотном выщелачивании урана из руд [9, 18, 19]. Поэтому рассмотрим протекание окислительно-восстановительных реакций в этой системе при $pH \geq 4$.

Рассчитаем ΔGr следующих реакций:



Расчёт ΔGr реакции (1.9) произведён для реального состава раствора выщелачивающего $C_{Fe^{2+}} = 10^{-2} \div 10^{-5}$ моль/л, $C_{U^{(6)}} = 10^{-3} \div 10^{-6}$ моль/л и pH раствора от 4 до 5,5, а для

реакции (1.10) pH раствора от 5,5 до 7,0. Результаты расчета представлены в таблицах 1.2 и 1.3.

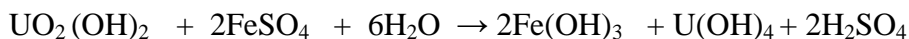
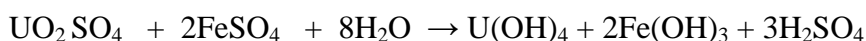
Таблица 1.2. – Значения изменения свободной энергии (кДж/моль) реакции (1.9) при различном солевом составе раствора

pH раствора	Равновесная концентрация UO_2^{2+} , моль/л	Равновесная концентрация Fe^{2+} , моль/л			
		0,01	0,001	0,0001	0,00001
pH=4	0,001	-296,7	-285,3	-273,9	-262,5
	0,0001	-291,0	-279,6	-268,2	-256,8
	0,00001	-285,3	-273,9	-262,5	-251,1
	0,000001	-279,6	-268,2	-256,8	-245,4
pH=5	0,001	-313,8	-302,4	-291,0	-279,6
	0,0001	-308,1	-296,7	-285,3	-273,9
	0,00001	-302,4	-291,0	-279,6	-268,2
	0,000001	-296,7	-285,3	-273,9	-262,5
pH=5,5	0,001	-322,4	-311,0	-299,6	-288,2
	0,0001	-316,7	-305,3	-293,9	-282,4
	0,00001	-311,0	-299,6	-288,2	-276,7
	0,000001	-305,3	-293,9	-282,4	-271,0

Таблица 1.3. – Значения изменения свободной энергии (кДж/моль) реакции (1.10) при различном солевом составе раствора

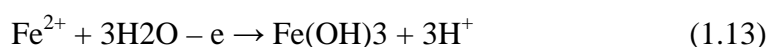
pH раствора	Равновесная концентрация Fe^{2+} , моль/л			
	0,01	0,001	0,0001	0,00001
pH=5,5	-415,9	-404,5	-393,1	-381,7
pH=6,0	-502,9	-502,7	-502,6	-502,4
pH=7,0	-503,8	-503,8	-503,8	-503,8

Результаты расчета изменения свободной энергии для реакций (1.9, 1.10) в зависимости от солевого состава выщелачивающего раствора, представленные в таблицах 1.2 и 1.3 показывают, что с точки зрения термодинамики протекание реакций



вероятно при $\text{pH} = 4.0 \div 5.5$ ($\text{pH} = 5.5$ - условие полного осаждения гидроокиси $\text{UO}_2(\text{OH})$ и $\text{pH} = 5.5 \div 7.0$ соответственно).

Также проведен расчет значений потенциала для реальных условий СПВ следующих реакций:



Расчет для реакции (1.11):

$E = E_0 + 0.059/2 * \lg([\text{UO}_2^{2+}]/[\text{U}^{4+}])$, E_0 – стандартный потенциал пары $\text{UO}_2^{2+}/\text{U}^{4+}$, равный 0.33 В (1.14)

$E = E_0 + 0.0295 * \lg ([[\text{UO}_2^{2+}] * [\text{OH}^-]^4 / \text{ПР}])$, где ПР – произведение растворимости $\text{U}(\text{OH})_4$, равное 10^{-45} (1.15)

При условии, что ионное произведение воды равно

$$[\text{H}^+] * [\text{OH}^-] = 10^{-14}, \text{ то}$$

$$E = 0.33 + 0.0295 * \lg ([\text{UO}_2^{2+}] * (10^{-14})^4 / (10^{-45} * [\text{H}^+]^4)) = 0.33 + 0.0295 * (\lg [\text{UO}_2^{2+}] + 4\text{pH} - 11.0) \quad (1.16)$$

Таблица 1.4. – Значения E (В) для реакции (1.11) для реального солевого состава выщелачивающих растворов при ПВ урана

pH раствора	Равновесная концентрация UO_2^{2+} , моль/л			
	0,01	0,001	0,0001	0,00001
pH=4.0	0,419	0,389	0,360	0,330
pH=5.0	0,537	0,507	0,478	0,448
pH=5.5	0,596	0,566	0,537	0,507

Расчет для реакции (1.12):

$$E = E_0 + 0,0295 \cdot \lg([UO_2^{2+}] \cdot [H^+]^2 / [U^{4+}]), \text{ где} \quad (1.17)$$

E_0 - стандартный потенциал пары UO_2^{2+}/U^{4+} , равный 0,33 В

$[UO_2^{2+}] = PP_{VI} / [OH^-]^2$, где PP_{VI} - произведение растворимости гидроокиси урана (VI), равное 10^{-22}

$[U^{4+}] = PP_{IV} / [OH^-]^4$, где PP_{IV} - произведение растворимости гидроокиси урана (IV), равное 10^{-45} .

Тогда с учётом, что ионное произведение воды $[H^+] \cdot [OH^-] = 10^{-14}$

$$E = E_0 + 0.0295 \cdot \lg(PP_{VI} \cdot [H^+]^2 \cdot [OH^-]^4 / ([OH^-]^2 \cdot PP_{IV})) = 0.33 + 0.0295 \cdot (-5) = 0.1825 \quad (1.18)$$

Расчет для реакции (1.13):

$$E = E_0 + 0.059 \cdot \lg([Fe^{3+}] \cdot [H^+]^3 / [Fe^{2+}]) \quad (1.19)$$

PP – произведение растворимости гидроокиси железа, равное $10^{-37,5}$ и E_0 - стандартный потенциал пары $Fe^{3+}/Fe^{2+} = 0.771$ В. Тогда выражение (7) можно преобразить в следующее уравнение:

$$E = 0,771 + 0.059 \cdot \lg(10^{-37,5} \cdot [H^+]^3 \cdot [H^+]^3 / ((10^{-14})^3 \cdot [Fe^{2+}])) = 0,771 + 0,059 \cdot (4,5 - 6pH - \lg[Fe^{2+}]) \quad (1.20)$$

Таблица 1.5. – Значения E (В) для реакции (1.13) для реального солевого состава выщелачивающих растворов при ПВ урана

рН раствора	Равновесная концентрация Fe^{2+} , моль/л			
	0,01	0,001	0,0001	0,00001
рН=4.0	-0,262	-0,203	-0,144	-0,084
рН=5.0	-0,616	-0,557	-0,498	-0,439
рН=5.5	-0,793	-0,734	-0,675	-0,616

Сравнивая значения потенциалов реакций (1.11), (1.12) и (1.13), можно сделать вывод, что при указанных условиях ($pH > 4$, $C_{Fe^{2+}} = 10^{-2} \div 10^{-5}$ моль/л и $C_{UO_2^{2+}} = 10^{-3} \div 10^{-6}$ моль/л) ионы железа (II) являются восстановителем для окисленных форм урана (UO_2^{2+} ,

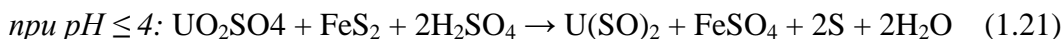
UO₂(OH)₂). Это подтверждает сделанные выводы из расчетов изменения свободной энергии реакций, протекающих в системе U - Fe - H₂O.

Таким образом, на стадии закисления по мере продвижения выщелачивающих растворов, кроме переотложения шестивалентного урана в виде гидроокиси, термодинамически возможно переотложение урана при pH > 4 за счет восстановления шестивалентного урана, присутствующими в растворе ионами двухвалентного железа. Четырехвалентный уран в этих условиях выпадает в осадок в виде гидроокиси. Возможность протекания реакции восстановления шестивалентного урана описывается в иностранной литературе [20]. При снижении pH ниже 3 и появлении в выщелачивающем растворе ионов трехвалентного железа происходит обратное окисление осажденного урана до шестивалентного урана. Поэтому для снижения степени отложения урана за счет восстановительных реакций вплоть до устранения этого явления необходимо создание окислительной обстановки на фронте продвижения кислых растворов. Введение в ВР на стадии закисления искусственных окислителей, активно окисляющих ионы Fe²⁺ при pH >4, позволит исключить вредное влияние ионов Fe²⁺ при этих условиях.

1.2.2 Расчёт изменения свободной энергии всех возможных реакций в системе U – FeS₂ – H₂S – вода.

Рассмотрим влияние сульфидных минералов и прежде всего пирита на миграционную способность растворённых в выщелачивающих растворах окисленных форм урана.

В интервалах pH ≤ 4 и 4 ≤ pH ≤ 5.5 возможно протекание следующих реакций взаимодействия уранил-иона с пиритом, содержащимся во вмещающих породах продуктивного горизонта:



Расчёт ΔGr реакций (1.21, 1.22) произведён для реального состава раствора выщелачивающего C_{Fe2+} = 10⁻² ÷ 10⁻⁵ моль/л, C_{U(+6)} = 10⁻³ ÷ 10⁻⁶ моль/л и pH раствора от 1 до 5,5. Результаты расчета представлены в таблицах 1.6 и 1.7.

Таблица 1.6. – Значения изменения свободной энергии (кДж/моль) реакции (1.21) при различном солевом составе раствора

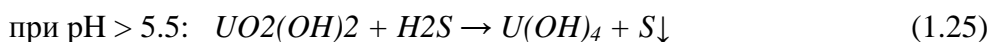
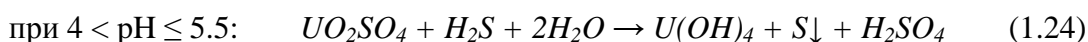
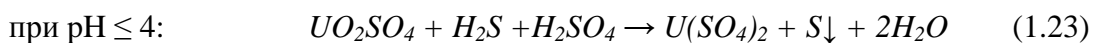
pH раствора	U^{4+}/UO_2^{2+}	Равновесная концентрация Fe^{2+} , моль/л			
		0,01	0,001	0,0001	0,00001
pH=1	0,01	-122,7	-128,4	-134,1	-139,8
	0,1	-117,0	-122,7	-128,4	-134,1
	1	-111,3	-117,0	-122,7	-128,4
	10	-105,6	-111,3	-117,0	-122,7
	100	-99,9	-105,6	-111,3	-117,0
pH=2	0,01	-111,3	-117,0	-122,7	-128,4
	0,1	-105,6	-111,3	-117,0	-122,7
	1	-99,9	-105,6	-111,3	-117,0
	10	-94,1	-99,9	-105,6	-111,3
	100	-88,4	-94,1	-99,9	-105,6
pH=3	0,01	-99,9	-105,6	-111,3	-117,0
	0,1	-94,1	-99,9	-105,6	-111,3
	1	-88,4	-94,1	-99,9	-105,6
	10	-82,7	-88,4	-94,1	-99,9
	100	-77,0	-82,7	-88,4	-94,1
pH=4	0,01	-88,4	-94,1	-99,9	-105,6
	0,1	-82,7	-88,4	-94,1	-99,9
	1	-77,0	-82,7	-88,4	-94,1
	10	-71,3	-77,0	-82,7	-88,4
	100	-65,6	-71,3	-77,0	-82,7

Таблица 1.7. – Значения изменения свободной энергии (кДж/моль) реакции (1.22) при различном солевом составе раствора

Равновесная концентрация UO_2^{2+} , моль/л	Равновесная концентрация Fe^{2+} , моль/л			
	0,01	0,001	0,0001	0,00001
0,001	17,1	11,4	5,7	0,0
0,0001	22,8	17,1	11,4	5,7
0,00001	28,5	22,8	17,1	11,4
0,000001	34,2	28,5	22,8	17,1

Результаты расчета изменения свободной энергии реакций (1.21, 1.22) показывают, что при СПВ урана на стадии активного выщелачивания пирит является возможным восстановителем для растворенных форм урана, который присутствует в растворе в виде иона UO_2^{2+} . При $pH \geq 4$ восстановление ионов UO_2^{2+} пиритом термодинамически не возможно. Поэтому на стадии закисления новых блоков восстановление шестивалентного урана возможно только в зоне кислых растворов.

Рассмотрим возможность восстановления окисленных форм урана (U(VI)) сероводородом, растворенным в выщелачивающем растворе. Образование сероводорода в выщелачивающем растворе связано с растворением сульфидных минералов тяжелых металлов в кислой среде, которые содержатся во вмещающих породах продуктивного горизонта. В кислой среде в зависимости от pH раствора возможны следующие реакции восстановления шестивалентного урана сероводородом:



Рассчитанные значения ΔG^0 этих реакций равны соответственно: -114,3 кДж/моль; 111,0 кДж /моль и 3,24 кДж/моль.

Расчёт ΔG_r реакций (1.23-1.25) произведён для реального состава раствора выщелачивающего $C_{H_2S} = 10^{-3} \div 10^{-6}$ моль/л, $C_{U(+6)} = 10^{-3} \div 10^{-6}$ моль/л, $C_{U(+4)} = 10^{-3} \div 10^{-6}$ моль/л и pH раствора от 1 до 7.

Для реакции (1.23) ΔG_r рассчитывается по формуле:

$$\Delta G_r = -114300 + 2477,6 \cdot \ln([U^{4+}] / ([UO_2^{2+}] \cdot [H_2S] \cdot [H^+]^2)) \quad (1.26)$$

Для реакции (1.24) ΔG_r рассчитывается по формуле:

$$\Delta G_r = 111000 + 2476,6 \cdot \ln([H^+]^2 / ([UO_2^{2+}] \cdot [H_2S])) \quad (1.27)$$

Для реакции (1.25) ΔG_r рассчитывается по формуле:

$$\Delta G_r = 3240 + 2476,6 \cdot \ln(1/[H_2S]) \quad (1.28)$$

Результаты расчета представлены в таблицах 1.8, 1.9 и 1.10.

Таблица 1.8. – Значения изменения свободной энергии (кДж/моль) реакции (1.23) при различном солевом составе раствора.

рН раствора	U^{4+}/UO_2^{2+}	Равновесная концентрация H_2S , моль/л			
		0,001	0,0001	0,00001	0,000001
рН=1	0,01	-97,2	-91,5	-85,8	-80,1
	0,1	-91,5	-85,8	-80,1	-74,4
	1	-85,8	-80,1	-74,4	-68,6
	10	-80,1	-74,4	-68,6	-62,9
	100	-74,4	-68,6	-62,9	-57,2
рН=2	0,01	-85,8	-80,1	-74,4	-68,6
	0,1	-80,1	-74,4	-68,6	-62,9
	1	-74,4	-68,6	-62,9	-57,2
	10	-68,6	-62,9	-57,2	-51,5
	100	-62,9	-57,2	-51,5	-45,8
рН=3	0,01	-74,4	-68,6	-62,9	-57,2
	0,1	-68,6	-62,9	-57,2	-51,5
	1	-62,9	-57,2	-51,5	-45,8
	10	-57,2	-51,5	-45,8	-40,1
	100	-51,5	-45,8	-40,1	-34,4
рН=4	0,01	-62,9	-57,2	-51,5	-45,8
	0,1	-57,2	-51,5	-45,8	-40,1
	1	-51,5	-45,8	-40,1	-34,4
	10	-45,8	-40,1	-34,4	-28,7
	100	-40,1	-34,4	-28,7	-23,0

Таблица 1.9. – Значения изменения свободной энергии (кДж/моль) реакции (1.24) при различном солевом составе раствора.

рН раствора	Равновесная концентрация UO_2^{2+} , моль/л	Равновесная концентрация H_2S , моль/л			
		0,001	0,0001	0,00001	0,000001
рН=4	0,001	99,6	105,3	111,0	116,7
	0,0001	105,3	111,0	116,7	122,4
	0,00001	111,0	116,7	122,4	128,1
	0,000001	116,7	122,4	128,1	133,8
рН=5	0,001	88,2	93,9	99,6	105,3
	0,0001	93,9	99,6	105,3	111,0
	0,00001	99,6	105,3	111,0	116,7
	0,000001	105,3	111,0	116,7	122,4
рН=5,5	0,001	82,5	88,2	93,9	99,6
	0,0001	88,2	93,9	99,6	105,3
	0,00001	93,9	99,6	105,3	111,0
	0,000001	99,6	105,3	111,0	116,7

Таблица 1.10. – Значения изменения свободной энергии (кДж/моль) реакции (1.25) при различном солевом составе раствора.

Равновесная концентрация H_2S , моль/л			
0,001	0,0001	0,00001	0,000001
20,4	26,1	31,8	37,5

Результаты термодинамических расчетов показывают, что на стадии закисления пласта сероводород при рН выщелачивающего раствора ниже 4 (условия гидролиза ионов урана) восстанавливает шестивалентный уран до четырехвалентного. Поэтому на фронте переноса кислых растворов при рН>4 возможно осаждение четырехвалентного урана в виде гидроксида за счет восстановления шестивалентного урана сероводородом, который образуется при растворении природных сульфидных минералов в кислой среде. При рН>4 восстановление соединений шестивалентного урана невозможно.

На стадии активного выщелачивания восстановление шестивалентного урана при pH выщелачивающего раствора меньше 4 сероводородом, практически, маловероятно. В этих условиях сероводород будет восстанавливать ионы трехвалентного железа, которые являются окислителем для восстановленных минеральных форм урана (IV). Тем самым сероводород, который образуется при выщелачивании в продуктивном горизонте, будет играть заметную роль при СПВ урана из продуктивного горизонта, вмещающие породы которого содержат сульфидные минералы и, особенно, сульфидные минералы, растворимые в кислой среде.

Рассмотрим возможность восстановления ионов UO_2^{2+} в присутствии сероводорода и элементарной серы до U^{4+} в кислой среде при $pH < 4$. При этом примем, что в выщелачивающем растворе $C_{H_2S} = 10^{-3} \div 10^{-6}$ моль/л, $C_{UO_2^{2+}} = 10^{-3} \div 10^{-6}$ моль/л.

Рассчитаем окислительно-восстановительный потенциал реакции окисления H_2S :



$$E = E_0 + 0,0295 \cdot \lg([H^+]^2/[H_2S]) = 0,171 + 0,0295 \cdot (-2pH - \lg[H_2S]) \quad (1.30)$$

Полученные значения E приведены в таблице 1.11.

Таблица 1.11. – Значения E (В) для реакции (1.29) для реального солевого состава выщелачивающих растворов при СПВ урана

pH раствора	Равновесная концентрация H_2S , моль/л			
	0,001	0,0001	0,00001	0,000001
pH=1	0,201	0,230	0,260	0,289
pH=2	0,142	0,171	0,201	0,230
pH=3	0,083	0,112	0,142	0,171
pH=4	0,024	0,053	0,083	0,112

При сравнении со значениями $E(S/H_2S)$ со стандартным значением $E(UO_2^{2+}/U^{4+}) = 0.33$, можно сделать вывод, что H_2S будет являться восстановителем для ионов UO_2^{2+} в кислых растворах при $pH \leq 4$.

1.3 Лабораторные эксперименты по определению возможности восстановления соединений шестивалентного урана ионами двухвалентного железа

При расчете термодинамической модели процесса подземного выщелачивания урана было показано, что на стадии закисления новых блоков на фронте продвижения кислых растворов (при $pH > 4$) возможно переотложение урана за счет его восстановления

ионами двухвалентного железа. Как показали термодинамические расчеты в условиях полного отсутствия Fe(III) возможно протекания этого процесса, механизм которого описывается уравнением (1.9).

Для подтверждения возможности этого процесса были проведены лабораторные исследования по определению основных параметров протекания реакции (1.9).

В ходе проведения экспериментов были определены степени восстановления и осаждения урана в зависимости от стехиометрического соотношения железа(II) и уран(VI), соответствующего реальным концентрациям Fe(II) и U(VI) в продуктивных растворах СПВ урана. Результаты опытов представлены в таблице 1.9

Таблица 1.12. – Зависимость степени восстановления урана от стехиометрического соотношения железа (II) и уран(VI).

рН раствора	n(Fe ²⁺), % от стехиометрии	Степень восстановления урана, %	Степень осаждения урана, %
рН=4,0	100	44,3	27,3
	200	61,9	36,8
	300	73,4	41,3
рН=5,0	100	52,8	39,6
	200	68,0	57,4
	300	83,2	70,5
рН=5,5	100	60,1	54,3
	200	79,3	72,1
	300	90,4	82,8

Представленные экспериментальные данные подтверждают принципиальную возможность восстановления шестивалентного урана и его переотложение в виде U(OH)₄ за счет окислительно-восстановительных процессов. Показано, что уже при трехкратном избытке Fe(II) степень восстановления урана составляет более 90% от общего содержания.

Как будет показано далее, концентрация ионов двухвалентного железа на фронте закисления достигает 400-500 мг/л. Соответственно при обычном содержании урана(VI) в продуктивных растворах избыток Fe(II) может достигать 1000% от стехиометрического. Поэтому в условиях подземного выщелачивания урана в начальный период стадии закисления возможно практически полное восстановление ионов шестивалентного урана.

1.5 Обоснование выбора окислителей

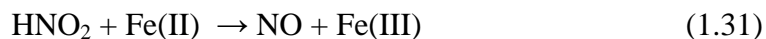
На основании анализа литературных данных был сделан вывод о том, что при выщелачивании урана сернокислыми растворами существенную роль играет величина окислительно-восстановительного потенциала (ОВП) выщелачивающих растворов, значение которого определяется соотношением концентраций Fe(III) и Fe(II). Повышение доли трехвалентного железа способствует увеличению ОВП. Руды Далматовского месторождения, как было показано, характеризуются наличием большого числа восстановителей, в частности, сульфидов, органических соединений и т.д. Высокий ОВП выщелачивающих растворов при высокой сульфидности руд может вызвать выпадение коллоидной серы и, как следствие, привести к механической кольтации скважин. Поэтому выбор оптимального значения ОВП и оптимального окислителя для его повышения может играть большую роль.

Выбор окислителей для окисления Fe(II) был сделан, исходя из следующих положений:

- доступность и низкая стоимость;
- отсутствие негативного воздействия на дальнейшие технологические процессы (сорбции урана и др.);
- низкий удельный расход.

Исследования [21, 22], проведенные на кафедре редких металлов и наноматериалов УрФУ по изучению влияния различных искусственных на показатели выщелачивания из кернов Далматовского месторождения урана показали, что наиболее перспективным реагентом для промышленного применения является нитрит натрия.

Действительно, как показывают исследования, введение нитрита натрия в выщелачивающие растворы способствует быстрому окислению железа(II) по следующей схеме:



Кроме того, важным фактором является возможность регенерации окислителя непосредственно в продуктивном горизонте за счет окисления оксида азота(II), образующегося в результате реакции 1.31, кислородом, растворенным в выщелачивающем растворе.



При повышенном содержании кислорода в ВР появляется возможность воздействовать на значительную часть обрабатываемого пласта, поддерживая высокий

ОВП на всем пути раствора от закачной до откачной скважин. Это позволит предотвратить переосаждение урана, которое может происходить за счет восстановления растворенных шестивалентных форм сероводородом, двухвалентным железом и другими восстановителями, присутствующими во вмещающих породах.

Поэтому было принято решение провести предварительные лабораторные опыты по выщелачиванию урана и долгосрочные натурные испытания применения нитрита натрия на ЦПП ЗАО «Далур» для оценки эффективности его использования в качестве искусственного окислителя, определения удельного расхода и разработки технологического регламента его подачи. Кроме того, для сравнения технологических показателей применения различных окислителей на Хохловском месторождении проведены опытные работы по использованию пероксида водорода.

1.6 Лабораторные испытания выщелачивания урана из образцов руды Далматовского месторождения урана

Учитывая возможность окисления урана(IV) до урана(VI) может при длительном контакте руды с воздухом, нами был проведен эксперимент с неокисленной рудой. Предварительно было определено содержание урана в руде с использованием гамма-спектрометрии. По данным гамма-спектрометрии произвели расчет по известным уравнениям

$$A_{Ra226} = A_{U238} = I / (E_{\gamma} * e) = 0,9984 / (0,552 * 0,03) = 60,4 \text{ (Бк)}$$

где I - зарегистрированная интенсивность пика ^{226}Ra ; ДИ = $\pm 1 \%$;

e - эффективность регистрации пика ^{226}Ra с данной энергией;

E_{γ} – выход γ -квантов на распад.

$$\lambda_{U238} = 0,693 / (4,5 * 10^9 * 365 * 86400) = 4,883 * 10^{-18} \text{ (с}^{-1}\text{)}$$

$$A_{U238} = \lambda_{U238} * m(U) * N_A / 238$$

$$m(U) = 238 * A_{U238} / (\lambda_{U238} * N_A) = 238 * 60,4 / (4,883 * 10^{-18} * 6,022 * 10^{23}) = 0,004889 \text{ (г.)}$$

Массовая доля урана в сухом керне составляет

$$W(U) = 100\% * 0,004889 \text{ г} / 15,8420 \text{ г} = 0,0309 \%$$

$$W(U) = 0,0309 \%$$

Влажность керна составляет

$$(18,3740 - 15,842) / 18,374 = 0,1378 \approx 13,8 \%$$

(в числителе соответственно массы пробы керна до и после сушки)

Таблица 1.13. Масса керна, загруженного в трубки для ведения процесса выщелачивания

№ трубки	Масса влажного керна до эксперимента, г	Масса сухого керна до эксперимента, г	Масса урана в керне, г*
1	206,28	177,85	0,05496
2	205,94	177,56	0,05487
3	211,06	181,98	0,05623
4	211,95	182,74	0,05647
5	205,13	176,86	0,05465

Таким образом, по данным г-спектрометрии среднее содержание урана в используемом в экспериментах керне составляет 0,0309 масс. %.

Эксперимент по выщелачиванию урана из неокисленной руды проводился аналогично предыдущему. Результаты исследований представлены в табл. 1.14 – 1.18 и на рис. 1.1.

Как следует из экспериментальных данных, наибольшая степень выщелачивания, как и в предыдущих исследованиях, достигнута при использовании в качестве окислителя железа (II) до железа (III) раствора бихромата калия. Несколько хуже результаты по выщелачиванию урана были получены при использовании нитрита натрия. Причем увеличение концентрации серной кислоты в растворах выщелачивания с использованием нитрита натрия не привело к росту степени выщелачивания и даже наблюдалось следующее:

- во-первых, снижение скорости фильтрации раствора через трубку;
- во-вторых некоторое снижение степени выщелачивания урана.

Вероятно, причиной снижения эффективности выщелачивания при повышении кислотности раствора являются следующие факторы. При более высокой концентрации кислоты возможно выделение элементарной серы, что приводит к снижению фильтруемости растворов через трубки, это может служить, в то же время, причиной ухудшения степени выщелачивания урана. Кроме того, с ростом концентрации кислоты вполне вероятно уменьшение скорости окислительно-восстановительной реакции между оксидами урана(IV) и ионами железа(III).

В ходе настоящих экспериментов было однозначно подтверждено, что степень выщелачивания урана возвратными растворами без предварительного окисления железа очень низкая. Повышение концентрации серной кислоты в возвратных растворах несколько повышает степень выщелачивания урана. Однако, повышение концентрации H_2SO_4 практически в три раза приводит к увеличению степени выщелачивания всего на 4 – 5 %.

Таблица 1.14 Результаты выщелачивания урана из неокисленного рудного материала возвратным раствором

№	V фракций мл	V фильтрата, мл	ж:т	C (H ₂ SO ₄) , г/л	C (U), мг/л	Степень выщел.,%	C(Cr), мг/л
1	24	24	0,12	5,80	38,6	1,65	
2	27	51	0,25	5,40	26	2,91	
3	50	101	0,49	5,09	7	3,53	6,2
4	65	166	0,81	4,40	9	4,58	
5	50	216	1,05	2,72	8	5,29	
6	66	282	1,38	2,84	9	6,35	
7	44	326	1,59	1,96	10	7,14	
8	48	374	1,82	4,36	9	7,91	
9	63	437	2,13	4,68	12	9,26	
10	55	492	2,40	4,55	10	10,24	
11	49	541	2,64	5,69	12	11,29	18,6
12	44	585	2,85	5,80	13	12,31	
13	63	648	3,16	5,29	10	13,44	
14	63	711	3,47	5,41	14	15,01	
15	65	776	3,79	5,53	15	16,75	15,2
16	66	842	4,11	5,68	10,2	17,96	
17	35	877	4,28	5,60	14	18,83	
18	30	907	4,42	5,78	12	19,47	29,4
19	36	943	4,60	5,79	9	20,05	
20	50	993	4,84	5,64	9	20,86	
21	83	1076	5,25	5,82	8	22,04	24,6
22	16	1092	5,33		10	22,33	
23	20	1112	5,42		6	22,54	
24	64	1176	5,74		12	23,91	
25	36	1212	5,91		9	24,49	
26	63	1275	6,22		8	25,39	
27	54	1329	6,48		10	26,36	

Таблица 1.15. Результаты выщелачивания урана из неокисленного рудного материала возвратным раствором с концентрацией серной кислоты 19,4 г/л

№	V фракций см ³	ж:т	V прошло, см ³	C (H ₂ SO ₄) , г/дм ³	C (U), мг/дм ³	Степень выщел.,%	C(Cr), мг/дм ³
1	20	0,10	20	14,71	7	0,25	
2	28	0,23	48	15,94	10	0,75	
3	47	0,46	95		10	1,59	
4	67	0,79	162		15,4	3,43	
5	46	1,01	208	16,47	10	4,25	
6	54	1,28	262		10	5,22	
7	36	1,45	298	17,02	12	5,99	
8	41	1,65	339		10	6,72	
9	41	1,85	380	18,20	8	7,31	15,0
10	44	2,07	424		16	8,56	
11	35	2,24	459	18,27	24	10,06	
12	30	2,39	489		27,4	11,53	
13	30	2,53	519	17,92	32	13,25	
14	65	2,85	584		22	15,80	
15	35	3,02	619	18,33	24	17,30	25,4
16	34	3,19	653		13	18,09	
17	37	3,37	690	18,49	14	19,01	
18	22	3,47	712		10	19,41	
19	18	3,56	730	18, 29	10	19,73	
20	37	3,74	767		7	20,19	
21	52	4,00	819	18,26	9	21,03	31
22	45	4,21	864		11	21,91	
23	60	4,51	924		10	22,98	
24	25	4,63	949		12	23,52	
25	68	4,82	1017		10	24,73	

Таблица 1.16. Результаты выщелачивания урана из рудного материала возвратным раствором с ОВП 510 мВ доведенным $K_2Cr_2O_7$

№	V фракций см ³	ж:т	V прошло, см ³	C (H_2SO_4), г/дм ³	C (U), мг/дм ³	Степень выщел.,%	C(Cr), мг/дм ³
1	15	0,07	15	4,94	7	0,19	
2	24	0,19	39	3,88	8	0,53	52,9
3	46	0,40	85		39,4	3,77	
4	46	0,62	131		70,3	9,54	
5	50	0,86	181	2,78	41	13,20	104,8
6	66	1,17	247		7	14,03	
7	68	1,49	315	5,86	7	14,88	
8	46	1,71	361		25,1	16,94	
9	52	1,96	413	5,90	26	19,35	
10	50	2,19	463		18	20,96	
11	63	2,49	526	6,00	15	22,65	
12	44	2,70	570		27	24,77	
13	46	2,92	616	5,86	26	26,90	
14	45	3,13	661		22	28,67	
15	29	3,27	690	5,62	25,7	30,00	155,9
16	52	3,52	742		16	31,49	
17	64	3,82	806	6,04	10	32,63	
18	30	3,96	836		12	33,28	138,4
19	28	4,09	864	5,89	10	33,78	
20	32	4,25	896		11	34,40	
21	40	4,44	936		7	34,90	144,9
22	30	4,58	966		29,1	36,46	
23	16	4,65	982		14	36,86	
24	19	4,74	1001		20,6	37,56	
25	52	4,99	1053		9	38,40	
26	59	5,27	1112		10	39,45	
27	36	5,44	1148		15,2	40,43	

Таблица 1.17. Результаты выщелачивания урана из неокисленного рудного материала возвратным раствором с ОБП = 550 мВ, доведенным NaNO_2 , и концентрацией серной кислоты 19,75 г/л

№	V фракций см ³	ж:т	V прошло, см ³	C (H_2SO_4), г/дм ³	C (U), мг/дм ³	Степень выщел.,%	C(Cr), мг/дм ³
2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.
1	29	0,14	29	13,90	7	0,36	
2	32	0,30	61	16,08	16,1	1,28	
3	46	0,51	107	18,43	29,8	3,73	
4	42	0,71	149	18,39	34	6,28	6
5	34	0,87	183	18,21	13	7,07	
6	35	1,03	218	18,46	10	7,69	12
7	50	1,27	268		12	8,77	
8	52	1,52	320	18,79	10	9,69	
9	73	1,86	393		8	10,74	
10	45	2,08	438	18,50	11	11,62	17
11	80	2,45	518		9	12,91	
12	95	2,91	613	18,56	14	15,28	15
13	40	3,09	653		13	16,21	
14	32	3,25	685		10	16,78	
15	25	3,36	710		15	17,45	
16	35	3,53	745		10	18,08	
17	52	3,78	797		12	19,19	
18	54	4,03	851		10	20,16	
19	57	4,30	908		10	21,17	

Таблица 1.18. Результаты выщелачивания урана из неокисленного рудного материала возвратным раствором с ОБП равным 500 мВ, доведенным NaNO_2 , и концентрацией серной кислоты 7,1 г/л

№	V фракций см ³	ж:т	V прошло, см ³	C (H_2SO_4), г/дм ³	C (U), мг/дм ³	Степень выщел.,%
1	51	0,24	51	4,56	7	0,64
2	49	0,47	100		10	1,51
3	34	0,64	134	3,90	11	2,18
4	49	0,87	183		11	3,14
5	35	1,03	218	6,08	10	3,77
6	50	1,27	268		15	5,11
7	51	1,51	319	5,43	32,5	8,07
8	53	1,76	372		15	9,49
9	50	2,00	422	5,39	28	11,99
10	34	2,16	456	6,21	17	13,02
11	50	2,40	506		24	15,16
12	44	2,61	550	5,76	18	16,58
13	66	2,92	616		17	18,58
14	59	3,20	675	5,79	16	20,27
15	22	3,30	697		17,9	20,97
16	42	3,50	739	5,90	8	21,57
17	69	3,83	808		11	22,92
18	49	4,06	857		9	23,71
19	48	4,29	905		11	24,65
20	39	4,47	944		10	25,35
21	40	4,66	984		10	26,06
22	65	4,97	1049		10	27,23
23	58	5,25	1107		9	28,16

степ.выщел.,%

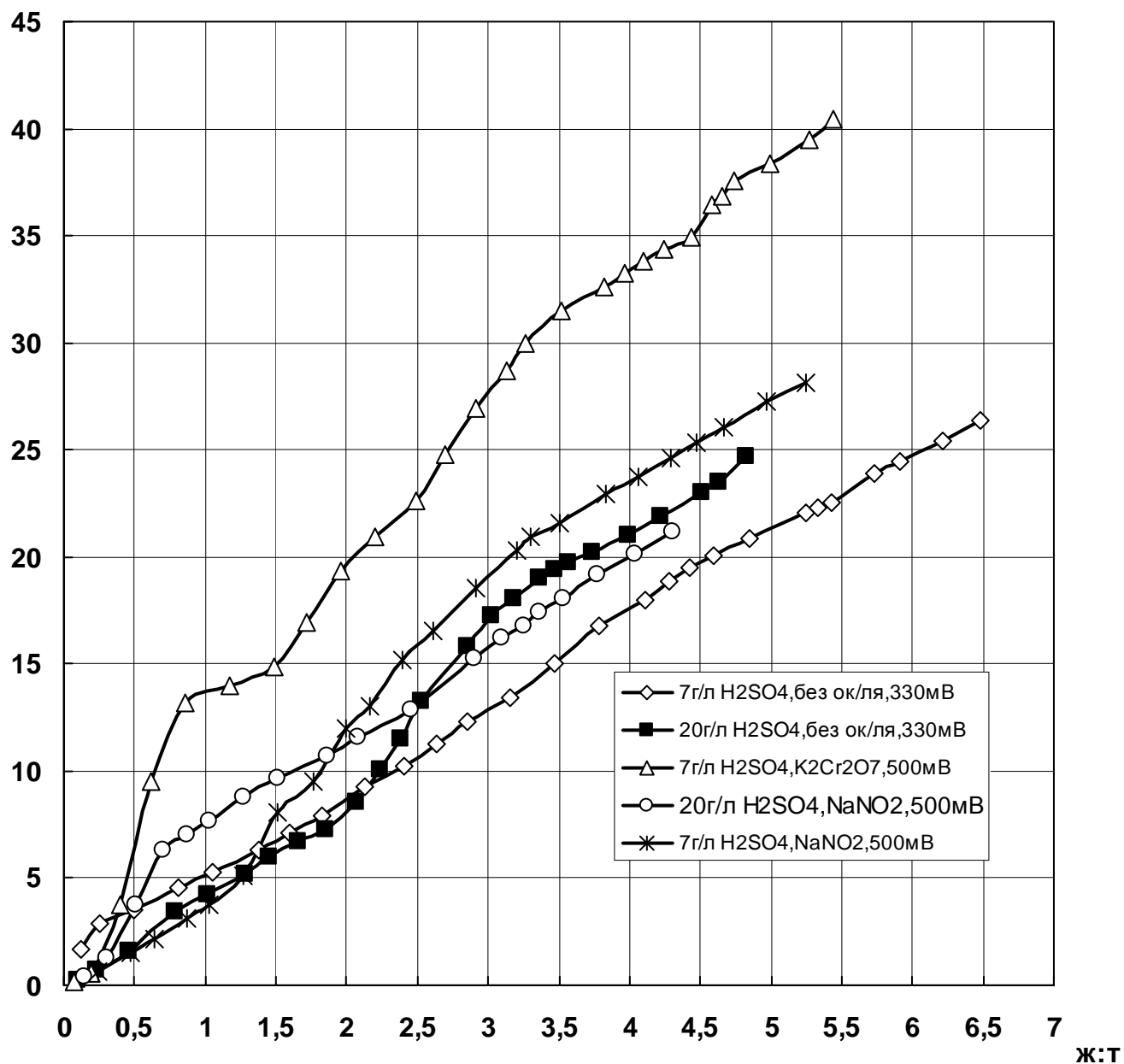


Рисунок 1.1 Степень выщелачивания урана различными растворами в зависимости от соотношения Ж : Т

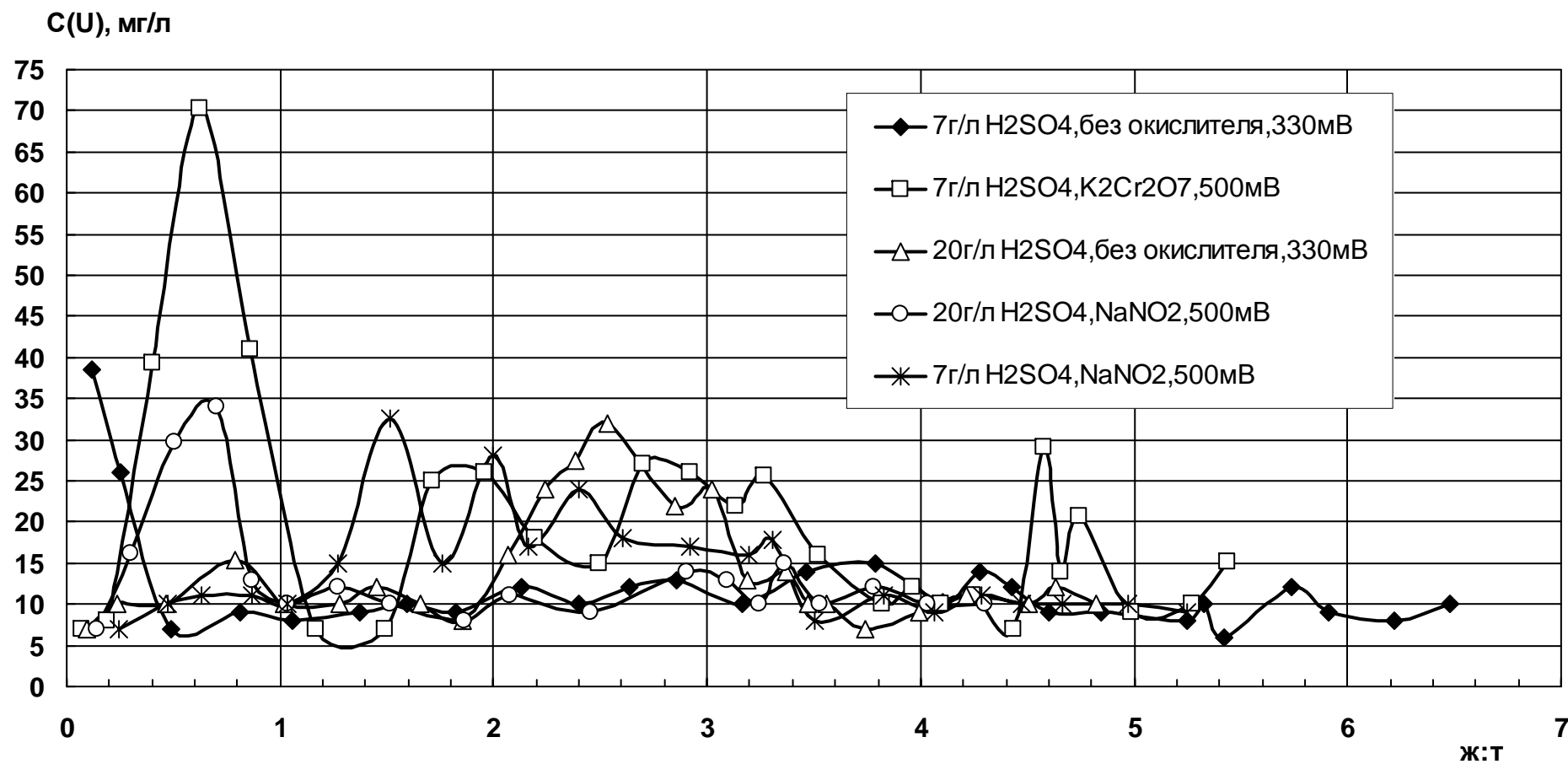


Рисунок 1.2 Концентрация урана в фильтратах при выщелачивании неокисленной руды различными растворами в зависимости от соотношения Ж : Т

В ходе настоящих экспериментов было однозначно подтверждено, что степень выщелачивания урана возвратными растворами без предварительного окисления железа очень низкая. Повышение концентрации серной кислоты в возвратных растворах несколько повышает степень выщелачивания урана. Однако, повышение концентрации H_2SO_4 практически в три раза приводит к увеличению степени выщелачивания всего на 4 – 5 %. При этом добавки нитрита натрия и бихромата калия способствуют существенному росту концентрации урана в продуктивных растворах, который значительно превышает эффект, полученный при использовании выщелачивающих растворов с высокой концентрацией серной кислоты, и степени его извлечения.

Сравнение двух окислителей, которые были использованы при лабораторных испытаниях, очевидно, что при применении бихромата калия был получен больший эффект по извлечению урана из образцов керна Далматовского месторождения урана, чем при использовании нитрита натрия. Однако с учетом высокого класса опасности соединений шестивалентного хрома на стадии опытно-промышленных опробований технологии рекомендуется использование нитрита натрия.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В рамках данной научно-исследовательской работы проведены исследования по совершенствованию технологии добычи урана методом скважинного подземного выщелачивания, применяемого при промышленной отработке Далматовского месторождения урана. Показано, что это месторождение отличается высокой степенью восстановленности урана и вмещающих пород, значительными содержаниями сульфидных минералов и органических соединений. Все эти факторы влияют на показатели добычи урана способом СПВ. Так, в условиях дефицита естественного окислителя (железа(III)) темпы добычи урана и, соответственно, концентрация урана в продуктивных растворах находятся на очень низких уровнях. Из-за этого резко увеличиваются срок отработки отдельных блоков и всего рудника, удельный расход серной кислоты и конечная себестоимость готовой продукции.

Термодинамическое моделирование СПВ, проведенное в работе, показало, что применение искусственных окислителей важно не только на стадии активного выщелачивания, но и в процессе закисления. При этом по пути фильтрации от области нагнетания к области разгрузки растворов возможно формирование техногенной геохимической зональности, состоящей из следующих зон:

1. зона активного расходования серной кислоты на закисление пласта с одновременным окислением четырехвалентных форм урана в присутствии нитрита натрия;
2. узкая зона окисления двухвалентного железа, сероводорода и урана кислородом на фронте закисления пласта;
3. сокращающаяся зона неизменённых пород.

Использование подобной реагентной схемы позволит провести эффективную окислительную подготовку продуктивного горизонта перед стадией активного выщелачивания, что в дальнейшем будет способствовать снижению срока отработки технологического блока и, соответственно, удельного расхода серной кислоты.

Рекомендуется на всех стадиях отработки эксплуатируемых блоков использовать в качестве окислителя нитрит натрия при совместной подаче кислорода воздуха, применение которого позволяет повысить эффективность нитрита натрия за счет его регенерации кислородом. С целью рационального использования подачу нитрита натрия осуществлять следующим образом:

1. в период закисления пласта – 150-200 мг/л NaNO_2 + 1,5-2 об.% сжатого воздуха;
2. на стадии активного выщелачивания – 100-120 мг/л NaNO_2 + 1,5-2 об.% сжатого воздуха;
3. на стадии доизвлечения – 70-80 мг/л NaNO_2 + 1,5-2 об.% сжатого воздуха.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Никольский, Б.П. Физическая химия [Текст]/Б.П. Никольский, Н.А. Смирнова, М.Ю. Панов и др. – Л.: Химия – 1987. – 880 с.
2. Крайнов, С.Р. Методы геохимического моделирования и прогнозирования в гидрогеологии / С.Р. Крайнов, Ю.В. Шваров, Д.В. Гричук и др. – М: Недра, 1988. – 254 с.
3. Крайнов, С.Р. Основы геохимии подземных вод/ С.Р. Крайнов, В.М. Швец – М.: Недра, 1980. – 285 с.
4. Крайнов, С.Р. Геохимия/ С.Р. Крайнов, В.М. Швец – М.: Химия, 1992. – 463 с.
5. Рыженко, Б.Н. Термодинамика равновесий в гидротермальных растворах/ Б.Н. Рыженко – М.: Наука, 1981. – 189 с.
6. Крайнов, С.Р. Геохимия подземных вод хозяйственно-питьевого назначения / С.Р. Крайнов, В.М. Швец – М.: Недра, 1987. – 237 с.
7. Еремин, Е.Н. Основы химической термодинамики/ Е.Н. Еремин – М.: Высшая школа, 1976. – 541 с.
8. Лурье, Ю.Ю. Справочник по аналитической химии [Текст]. / Ю.Ю. Лурье. – М: Химия, 1971. – 456 с.
9. Громов, Б.В. Введение в химическую технологию урана. [Текст]/ Б.В. Громов. – М.: Атомиздат, 1978. – 336 с.
10. Рабинович, В.А. Краткий химический справочник/ В.А. Рабинович, З.Я. Хавин – Л.: Химия, 1991. – 432 с.
11. Равдель, А.А. Краткий справочник физико-химических величин/ А.А. Равдель, А.М. Пономарева – Л.: Химия, 1983. – 232 с.
12. Мищенко, К.П. Краткий справочник физико-химических величин/ Мищенко К.П., А.А. Равдель – Л.: Химия, 1974. – 200 с.
13. Латимер, В.М. Окислительное состояние элементов, их потенциалы в водных растворах/ В.М. Латимер – М.: Издательство иностранной литературы, 1954. – 402 с.
14. Наумов, Г.Б. Справочник термодинамических величин/ Г.Б. Наумов, Б.Н. Рыженко, И.Л. Худаковский – М.: Атомиздат, 1971. – 239 с.
15. Наумов, Г.Б. Основы физико-химической модели уранового рудообразования – М.: Атомиздат, 1978. – 216 с.
16. Guillaumont, R. Update on the chemical thermodynamics of uranium, neptunium, plutonium, americium and technetium – Paris: Elsevier Science & Technology Books, 2003 – P. 919.

17. Евтеева, Л.И. Исследование и разработка методов интенсификации процесса подземного выщелачивания урана из руд Чу-Сарысуйской депрессии. Диссертация на соискание ученой степени кандидата наук. Фонды ВНИИХТ.
18. Тураев, Н.С. Химия и технология урана [Текст] / Н.С.Тураев, И.И.Жерин – М.: Руды и металлы, 2006. - 396 с.
19. Зеликман, А.Н. Теория гидрометаллургических процессов [Текст]./ А.Н. Зеликман, Г.М. Вольдман, Л.В. Беляевская. – М: Металлургия, 1993. – 400 с.
20. Щербина, В.В. Термодинамика геохимических процессов/ В.В. Щербина – М.: Издательство иностранной литературы, 1960. – 272 с.
21. Рычков, В.Н. Проведение опытно-промышленных испытаний по повышению окислительно-восстановительного потенциала растворов подземного выщелачивания урана. / В.Н. Рычков – Екатеринбург: фонды УГТУ-УПИ, 2004, 30 с.
22. Рычков, В.Н. Проведение опытно промышленных испытаний по интенсификации процесса подземного выщелачивания урана на ЗАО «ДАЛУР» . / Екатеринбург: фонды УГТУ-УПИ, 2005, 91 с.